

Docket No.: 57454-994

**PATENT**

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Application of	:	Customer Number: 20277
Takeshi SATOH, et al.	:	Confirmation Number:
Serial No.:	:	Group Art Unit:
Filed: January 05, 2004	:	Examiner: Unknown
For: POROUS Si3 N4 AND PRODUCING METHOD THEREOF	:	

**CLAIM OF PRIORITY AND  
TRANSMITTAL OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT**

Mail Stop CPD  
Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

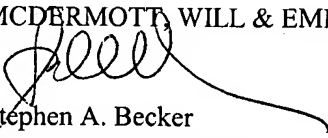
In accordance with the provisions of 35 U.S.C. 119, Applicants hereby claim the priority of:

**Japanese Patent Application No. 2003-012370, filed January 21, 2003**

cited in the Declaration of the present application. A certified copy is submitted herewith.

Respectfully submitted,

MCDERMOTT WILL & EMERY

  
Stephen A. Becker  
Registration No. 26,527

600 13<sup>th</sup> Street, N.W.  
Washington, DC 20005-3096  
(202) 756-8000 SAB:tlb  
Facsimile: (202) 756-8087  
**Date: January 5, 2004**

57454-994  
SATOH et al.  
January 5, 2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

McDermott, Will & Emery

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年 1月21日

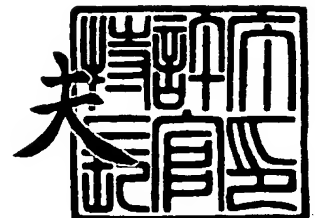
出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-012370  
[ST. 10/C]: [JP2003-012370]

出 願 人  
Applicant(s): 住友電気工業株式会社

2003年11月 4日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特2003-3090899

【書類名】 特許願

【整理番号】 102I0348

【提出日】 平成15年 1月21日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C04B 38/00

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

    【氏名】 佐藤 武

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

    【氏名】 朴 辰珠

【特許出願人】

    【識別番号】 000002130

    【氏名又は名称】 住友電気工業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100100147

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 山野 宏

【選任した代理人】

    【識別番号】 100070851

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 青木 秀實

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 056188

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9715686

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フィルタ用多孔質 $\text{Si}_3\text{N}_4$ とその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) Si 粉末と、第一の焼結助剤として希土類元素化合物の 1 種以上であって酸化物換算で Si 粉末 100 質量部に対して 7.5～45 質量部の粉末とを混合して混合粉末を得る混合工程と、

(b) 当該混合粉末にバインダを添加する添加工程と、

(c) 当該混合粉末を用いて成形体を作製する成形工程と、

(d) 当該成形体を窒素雰囲気中にて 300～500℃ に加熱してバインダを除去する脱バインダ工程と、

(e) 当該脱バインダ体を窒素雰囲気中において、1350～1500℃ まで加熱、窒化して窒化体を作製する窒化工程と、

(f) 当該窒化体を 1750～1900℃ の温度で 0.1～1 気圧 (0.01～0.1MPa) の窒素圧中で焼結する焼結工程とを含むことによって、

気孔率 30～60%、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  粒子が柱状であってその外径が 0.2～5  $\mu\text{m}$  であって、そのアスペクト比が 2～20 とすることを特徴とするフィルタ用多孔質 $\text{Si}_3\text{N}_4$ の製造方法。

【請求項 2】 前記混合工程は、さらに第二の焼結助剤として周期律表 IIa 族、IIIb 族、IVb 族元素、遷移元素の化合物の 1 種以上であってその各元素の酸化物換算で Si 粉末 100 質量部に対して 0.05～5 質量部を混合することを特徴とする請求項 1 記載のフィルタ用多孔質 $\text{Si}_3\text{N}_4$ の製造方法。

【請求項 3】 前記窒化工程が、3～10 気圧 (0.3～1MPa) の窒素雰囲気中でなされることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のフィルタ用多孔質 $\text{Si}_3\text{N}_4$ の製造方法。

【請求項 4】 当該焼結工程の窒素圧力が 0.1～0.5 気圧 (0.01～0.05MPa) の圧力であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のフィルタ用多孔質 $\text{Si}_3\text{N}_4$ の製造方法。

【請求項 5】 Si 粉末と第一の焼結助剤として希土類元素化合物の 1 種以上の粉末を出発原料とするフィルタ用多孔質 $\text{Si}_3\text{N}_4$ であって、前記第一の焼結助剤

が酸化物換算でSi粉末100質量部に対して7.5～45質量部であり、気孔率30～60%、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子が柱状であってその外径が $0.2\sim 5\mu\text{m}$ であって、そのアスペクト比が2～20の多孔質 $\text{Si}_3\text{N}_4$ であることを特徴とするフィルタ用多孔質 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 。

【請求項 6】 前記出発原料は、さらに第二の焼結助剤として周期律表IIa族、IIIb族、IVb族元素、遷移元素の化合物の1種以上であってその各元素の酸化物換算でSi粉末100質量部に対して0.05～5質量部とを加えたものであることを特徴とする請求項 5 記載のフィルタ用多孔質 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 。

【請求項 7】 当該フィルタ用多孔質 $\text{Si}_3\text{N}_4$ の平均細孔径が $0.05\sim 12\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項5～6のいずれかに記載のフィルタ用多孔質 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【0 0 0 1】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体を研磨した水など液体中の異物を分離あるいは除去するためのフィルタ用多孔質 $\text{Si}_3\text{N}_4$ の製造方法に関するものである。

#### 【0 0 0 2】

#### 【従来の技術】

$\text{Si}_3\text{N}_4$ 焼結体の原料として、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粉末を原料とするものと金属珪素粉末を原料とするものがある。特許文献1は、原料の $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粉末に希土類元素の化合物を加えて焼結し、アスペクト比が3以上の柱状 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粒子が絡み合った $\text{Si}_3\text{N}_4$ 多孔体が開示されている。この多孔体は、気孔率が30%以上、平均細孔径が $0.05\sim 12\mu\text{m}$ の範囲にあり、気孔率が高くかつ強度の高いセラミックス多孔体である。そして、このような特性は、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ の結晶粒が六角柱状の形態を持つことによって達成される(例えば、特許文献1)。

#### 【0 0 0 3】

また特許文献2には、金属珪素粒子と珪素酸化物粒子を出発原料とし、ガスなどの流体との接触面積を大きくしたおおむね柱状体の外形を有する窒化珪素多孔体に関する発明が開示されている。この多孔体は、以下の工程を経て製造される。即ち、まず平均粒子径 $1\sim 150\mu\text{m}$ の金属珪素粒子100質量部と、珪素酸化物粒子を $\text{SiO}_2$ に換算して0.2～45質量部含む混合物に、成形助剤と水を加えて混練する

。次に、混練物を金型押出しにより互いに平行な貫通孔を2つ以上有するように成形し、得られた脱バインダ体を温度1200℃～1400℃の窒素雰囲気中で第一段の熱処理工程と、その後に温度1500～1800℃の範囲で第二の熱処理工程を経る。このようにして得られた多孔体は、貫通孔の表面からおおむね垂直方向に内側に向けて多数の柱状結晶を析出したものである(例えば、特許文献2)。

#### 【0004】

##### 【特許文献1】

WO 94/27929号公報

第3頁、第29頁

##### 【特許文献2】

特開2001-316188号公報

第2頁、第4～5頁

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

特許文献1の $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粉末を出発原料とするものは、原料費が高くなり安価な $\text{Si}_3\text{N}_4$ 多孔質体を得ることができない。また、特許文献2の出発原料は、金属珪素と二酸化珪素であり、焼結体の中には柱状結晶が析出している。柱状結晶が析出するメカニズムは、多孔体の流路内に生成した一酸化珪素の気相が残留炭素および窒素と反応して窒化珪素粒子を生成する。生成した窒化珪素粒子は、貫通孔の表面に形成された窒化珪素粒子を核として成長し、貫通孔の内側に向けて柱状結晶を形成するものと考えられている。実施例によれば、得られた柱状結晶は、0.1～0.8mmの大変長い柱状晶が生成しているので、おそらく、綿状の長い結晶が生成しているものと考えられる。一方、焼結体内部の状態は明記されていないが、焼結体の内部は、球状の結晶が詰まった状態になっているものと推定される。言い換えると、焼結体内部には、柱状晶が生成していないので、気孔率が低く強度が低いものと考えられる。従って、焼結体の表面部から内部に亘って、一様に高気孔率である $\text{Si}_3\text{N}_4$ を得ることが難しい。このような状況で、金属珪素を出発原料とし、安価で気孔率の高いフィルタ用多孔質 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 製のセラミックスを提供することが本発明の課題である。

## 【0006】

## 【課題を解決するための手段】

本発明は以下の工程を経て製造される。即ち、Si粉末と、第一の焼結助剤として希土類元素化合物の1種以上であって酸化物換算でSi粉末100質量部に対して7.5～45質量部の粉末とを混合する混合工程と、当該混合粉末にバインダを添加する添加工程と、当該混合粉末を用いて成形体を作製する成形工程と、当該成形体からバインダを除去する脱バインダ工程と、脱バインダ体を窒素雰囲気中において、1350～1500℃まで加熱、窒化して窒化体を作製する窒化工程と、窒化体を1750～1900℃の温度で0.1～1気圧（0.01～0.1MPa）の窒素圧中で焼結する焼結工程とを含むことによって、気孔率30～60%、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子が柱状であってその外径が0.2～5 $\mu\text{m}$ であって、そのアスペクト比が2～20の多孔質 $\text{Si}_3\text{N}_4$ を得ることを目的とする製造方法を提供するものである。

## 【0007】

まず、Si粉末と第一の焼結助剤粉末との混合は、例えば、水やアルコールの溶媒を加えボールミルやアトライターを用いて行う。Si粉末の粒子径は、0.15 $\mu\text{m}$ 以上10 $\mu\text{m}$ 未満の範囲が好ましい。平均細孔径が0.05～12 $\mu\text{m}$ の範囲の多孔質体を得るには、前記の粒子径のSi粉末を用いることが望ましい。第一の焼結助剤は、希土類元素化合物であって、その量が酸化物換算でSi粉末100質量部に対して7.5～45質量部添加する。その量が7.5質量部より少ないと窒化工程においてSiの一部が窒化せずに残る。また、45質量部を超えると、焼結時に液相量が増え焼結が進むので低気孔率になり、かつ原料費用が高くなる。

## 【0008】

原料の第二の焼結助剤として周期律表IIa族、IIIb族、IVb族元素、遷移元素の化合物の1種以上であって、その各元素の酸化物換算でSi粉末100質量部に対して0.05～5質量部を添加すると、焼結温度を下げるができる。さらには、平均細孔径を小さくすることができる。第二の焼結助剤が0.05質量部未満の場合、第二の焼結助剤添加の効果がなく、5質量部を超えると、平均細孔径が小さくなりすぎて多孔質体としては好ましくない。ここにおいて、周期律表IIa族元素としてはBe、Mg、Ca、Srなどを言い、IIIb族元素としてはB、Al、Gaなどを言い、IVb



族元素としてはC、Si、Geなどを言い、遷移元素としてはFe、Ti、Zrなどを言う。

#### 【0009】

混合粉末にバインダを添加する工程は、成形時に粉末同士をバインダで固めるための準備工程と位置づけることが出来る。バインダの量や材料は目的によって異なる。バインダとしては、ポリビニルアルコールまたはその変性物、でんぷんまたはその変性物、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなどである。

#### 【0010】

成形体を製作する工程は、所望の形状に成形して、焼結体の形状を最終製品の形状に近付けようとする工程である。成形する工程においては、ハニカムや円板など最終製品の形状を作ることを目的とする。ハニカムなどを作製するときは、バインダ量を多くして押し出し成形するのが通常である。またプレス成形する場合は、押し出し成形に比較すると少量のバインダを添加して成形する。そのとき重要なのは、低い密度の成形体を製作することである。低密度の成形体を得れば、バインダを除去した脱バインダ体も低密度となり、その結果、高気孔率の焼結されたフィルタ用多孔質 $\text{Si}_3\text{N}_4$ を得ることができる。

#### 【0011】

ただし、一般的に脱バインダ体の相対密度は40～60%の範囲が望ましい。相対密度が40%未満であると、脱バインダ体の強度が弱くなり取り扱いが困難である。逆に、相対密度が60%を越えると、焼結体の気孔率が小さくなって本発明の目的とする高気孔率のセラミックスを製造できない。脱バインダ体が高気孔率であるほど、粒子が成長する空間が広がるので $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子のアスペクト比は理論上大きくなる。なお、相対密度とは、気孔を含めたものの密度を理論密度で割った値である。また、相対密度は、重量と寸法測定または油含浸法によって求めた体積の値から算出した成形密度を、窒化珪素と添加物の重量加重平均である理論密度で割ることによって求める。

#### 【0012】

脱バインダ工程は、添加したバインダを除去する工程である。金属珪素は酸化しやすくかつ酸化すると窒化が困難なので、不活性雰囲気中で脱バインダする。不活性雰囲気として例えばアルゴンや窒素雰囲気、温度は300～500℃に保持して、添加したバインダを除去する。低い圧力の方が、バインダが蒸発しやすく望ましい。一方ではバインダは種々な有機物質などに分解し、炉壁などに付着するので雰囲気を制御する上では1気圧が実用的である。時間は成形体の大きさや形状によるが、保持時間1～5時間で昇温時間を入れると概略5～20時間が好ましい。

#### 【0013】

窒化工程は、脱バインダ体中のSiを窒化して $\text{Si}_3\text{N}_4$ を含む成形体にする工程のことである。この工程では、殆どすべての珪素が窒化し $\text{Si}_3\text{N}_4$ となる。温度は、1350～1500℃の範囲で、窒素雰囲気の圧力は3～10気圧（0.3～1MPa）の範囲、時間は2～10時間の範囲が望ましい。Siの融点は1414℃なので、この温度以下で窒化して表面層をまず窒化した後この温度を超えた温度で窒化する。また、温度が1350℃未満の場合は、窒化の反応速度が遅く実用的ではない。このようにしてSiをほぼ100%の窒化率で窒化して $\text{Si}_3\text{N}_4$ にすると、Si脱バインダ体の1.66倍の重量となると共に、窒化により $\text{Si}_3\text{N}_4$ の体積も増加し気孔率が減少する。得られる窒化体は、 $\alpha$ 型結晶で球状の $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子で構成されている。この時、例えば相対密度が50%の脱バインダ体は、窒化工程では相対密度が30%へと減少してしまう。

#### 【0014】

窒化工程が無い場合は、焼結温度がSiの融点を超えるので熔融し、脱バインダ体の形状が崩れてしまう。従って窒化工程は、金属珪素を窒化する工程であると共にアスペクト比を高め、針状結晶の $\text{Si}_3\text{N}_4$ からなる焼結体を得るための一つの重要な工程である。窒化工程が、3～10気圧（0.3～1MPa）の窒素雰囲気中でなされることが好ましい。高い圧力では反応速度が速くなるが、圧力が高くなると装置に要する費用や、操作性が悪くなるので、3～10気圧の範囲が望ましい。

#### 【0015】

本発明でアスペクト比とは、柱状粒子の長径と短径との比率を言い、一般的にはアスペクト比が高い方が焼結体の強度が高くなる。本発明の焼結体は、弗硝酸で処理すると焼結助剤が溶解して $\text{Si}_3\text{N}_4$ の粒子がばらばらになる。この一つ一つ

の粒子をSEMなどで観察し、柱状粒子の幅と長さを測定してアスペクト比を定める。 $\text{Si}_3\text{N}_4$ の柱状晶は概略六角柱である。

#### 【0016】

焼結工程は、気孔率、平均細孔径及びアスペクト比を定める最終工程である。焼結条件のうち温度は1750～1900℃、保持時間は0.25～5時間、窒素圧力は0.1～1気圧（0.01～0.1MPa）である。この発明では、0.1～1気圧（0.01～0.1MPa）の低窒素圧を利用して $\text{Si}_3\text{N}_4$ を積極的に分解させるので柱状晶が細くなり、気孔率及びアスペクト比を高くしようとする点に大きな特徴がある。また、焼結時に焼結助剤が液相となり、その液相に解けた $\text{Si}_3\text{N}_4$ から $\beta$ 型の $\text{Si}_3\text{N}_4$ が成長して柱状晶が生じる。従って、柱状晶の伸びを阻害するものに突き当たると成長が停止するので、窒化体の気孔率が高い方が高いアスペクト比の焼結体を得ることができる。さらに好ましい範囲は0.1～0.5気圧（0.01～0.05MPa）である。 $\text{Si}_3\text{N}_4$ の分解が進み、より気孔率の高い焼結体を得ることができるので望ましい。

#### 【0017】

本発明の多孔質 $\text{Si}_3\text{N}_4$ は、上記の工程を経て得られた焼結体であって、次の特徴を持つ。気孔率30～60%の範囲が好ましい理由は以下の通りである。気孔率が30%未満の場合は流体の流量が不足し、60%を越えると焼結体の強度が低すぎて実用化できない。しかしながら、気孔率が高いと液体の透過量が増えるので、経済上気孔率が高い方が望ましい。 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子が柱状であってその外径が0.2～5 $\mu\text{m}$ であることが好ましい。0.2 $\mu\text{m}$ 未満の場合は小さすぎて強度が不足し、5 $\mu\text{m}$ を越えると丸い粒子となり柱状ではなくなる。 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子のアスペクト比は、2～20の範囲が好ましい。その理由は、2未満であると強度が不足し、20を超えるものは製造が難しい。このような構成とすることにより、使用済みのフィルタが液体の逆流により再生しやすくなる。おそらく柱状晶の上に堆積した異物は、他の部分との絡み合いなどが少ないために除去しやすくなると考えられる。

#### 【0018】

本発明のフィルタ用多孔質 $\text{Si}_3\text{N}_4$ は、Si粉末と第一の焼結助剤として希土類元素化合物の1種以上の粉末を出発原料とするものである。第一の焼結助剤が酸化物換算でSi粉末100質量部に対して7.5～45質量部であり、気孔率30～60%、 $\text{Si}_3\text{N}_4$

$\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子が柱状であってその外径が $0.2\sim 5\mu\text{m}$ であって、そのアスペクト比が $2\sim 20$ の多孔質 $\text{Si}_3\text{N}_4$ である。これにさらに、第二の焼結助剤として周期律表IIa族、II Ib族、IVb族元素、遷移元素の化合物の1種以上であってその各元素の酸化物換算でSi粉末100質量部に対して $0.05\sim 5$ 質量部とを加えたものである。

#### 【0 0 1 9】

平均細孔径は、 $0.05\sim 12\mu\text{m}$ が好ましい。平均細孔径が $0.05\mu\text{m}$ 未満の焼結体を工業的に製造するのは難しい。また、平均細孔径が $12\mu\text{m}$ を超えると、本発明の目的であるフィルタ効果が小さくなる。このような微細な平均細孔径は、出発原料である金属Si粒子が $0.15\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 未満の大きさであることと、減圧窒素雰囲気で焼結することによって得られる。

#### 【0 0 2 0】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を説明する。

##### (実施例1)

焼結時の窒素圧力の効果を確認した。平均粒径が $1\mu\text{m}$ の市販のSi粉末100質量部に対して第一の焼結助剤として7.5質量部の $\text{Y}_2\text{O}_3$ を添加し、エタノールを溶媒としてボールミルを用いて15時間混合した。得られたスラリーを大気中で自然乾燥し、その乾燥粉末にプレス成形用の有機バインダを添加した。次いで直径25mmで高さが3mmのSiの成形体を作製し、窒素雰囲気中にて $400^\circ\text{C}$ に加熱し、2時間保持して脱バインダ処理を行った後、窒素雰囲気中3気圧(0.3MPa)において $1400^\circ\text{C}$ まで加熱して、5時間保持して $\text{Si}_3\text{N}_4$ からなる窒化体を得た。

#### 【0 0 2 1】

さらに、その窒化体を $1850^\circ\text{C}$ で2時間保持し、他は表1に示す条件で焼結し、得られた $\text{Si}_3\text{N}_4$ 焼結体の気孔率及び平均細孔径を水銀ポロシメータ(カンタ・クロム社製オートスキャン60ポロシメーター)にて測定した。得られた焼結体を弗硝酸で溶解し、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子をばらばらにした。個々の $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子を走査型電子顕微鏡で観察し、アスペクト比を求めた。その結果を表1に示す。特に1気圧(0.1MPa)以下の窒素圧で焼結すると、30%以上の高い気孔率のセラミックスを得ることができた。アスペクト比は、窒素圧が高くなるに従い高くなる傾向にある。

【0022】

【表1】

試料	焼結時窒素圧		気孔率 (%)	平均細孔径 ( $\mu\text{m}$ )	柱状晶の外径 ( $\mu\text{m}$ )	アスペクト比
	(気圧)	(MPa)				
11*	5*	0.5	23*	0.9	3.2	10
12*	3*	0.3	26*	0.7	2.7	9
13*	3*	0.3	17*	0.5	2.6	5
14	1	0.1	42	1.0	1.4	5
15	0.5	0.05	44	1.2	1.1	4
16	0.2	0.02	55	2.5	0.75	4
17	0.1	0.01	60	3.0	0.5	3.5

表中の\*を付した試料は比較例である。

【0023】

(実施例2)

第一の焼結助剤である希土類元素化合物の添加量の効果を確認した。平均粒径が $1\mu\text{m}$ の市販のSi粉末に表2に示す量の焼結助剤を添加し、エタノールを溶媒としてボールミルを用いて15時間混合した。得られたスラリーを大気中で自然乾燥し、その乾燥粉末にプレス成形用の有機バインダを添加する。次いで直径25mm、厚さ3mmのSi成形体を作製し、窒素雰囲気中で $350^{\circ}\text{C}$ に加熱し5時間保持して脱バ

インダ処理を行った。

【 0 0 2 4 】

次に、5気圧(0.5MPa)の窒素雰囲気中において1380℃まで加熱し7時間保持して窒化体を得た。さらに、その窒化体を窒素雰囲気中0.5気圧(0.05MPa)とし、1835℃で2時間保持して焼結した。得られた $\text{Si}_3\text{N}_4$ 焼結体の気孔率および平均細孔径を水銀ポロシメータにて実施例1と同様に測定した。その結果を表2にまとめて示す。特に、0.5気圧(0.05MPa)の窒素圧力で焼結しているのもので、実施例1と同様に30%以上の気孔率を得ることができた。また表2から、希土類元素化合物の添加量に比例して焼結体中の $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子の高いアスペクト比の組織が得られた。この中で、気孔率の高い試料24のものが、実用上最も優れていた。

【 0 0 2 5 】

【表2】

試料	第一の焼結助剤と量 (質量部)	気孔率 (%)	平均細孔径 ( $\mu\text{m}$ )	柱状晶の外径 ( $\mu\text{m}$ )	75 $^\circ\text{C}$ 外比
21	$\text{Y}_2\text{O}_3 : 20$	48	1.1	1.2	3
22	$\text{Y}_2\text{O}_3 : 30$	45	0.9	1.5	6
23	$\text{Y}_2\text{O}_3 : 45$	42	0.8	1.6	8
24	$(\text{Y}_2\text{O}_3 : 5) + (\text{Yb}_2\text{O}_3 : 7.5)$	50	1.3	1.7	15
25	$(\text{Y}_2\text{O}_3 : 10) + (\text{Yb}_2\text{O}_3 : 15)$	36	0.3	1.8	18

【0 0 2 6】

(実施例3)

第一の焼結助剤と第二の焼結助剤を同時に加えた効果を調べた。平均粒径が0.15 $\mu\text{m}$ の市販のSi粉末と、第一の焼結助剤として25質量部の $\text{Y}_2\text{O}_3$ と、第二の焼結助剤として表3に示す量を添加し、エタノールを溶媒として20時間混合した。得られたスラリーを大気中で自然乾燥し、その乾燥粉末にプレス成形用の有機バインダを添加した。次いで直径25mm、厚さ3mmのSi成形体を作製し、窒素雰囲気中

にて450℃に加熱し4時間保持して脱バインダ処理を行った後、3気圧の窒素雰囲気  
気中において1400℃まで加熱し5時間保持して窒化体を得た。

【0 0 2 7】

さらに、その窒化体を窒素圧が0.3気圧(0.03MPa)で、焼結の保持時間は2時間  
とし焼結温度を表3に示すと通りの条件で焼結した。得られた $\text{Si}_3\text{N}_4$ 焼結体の気孔  
率および平均細孔径を水銀ポロシメータにて測定した。その結果を表3にまとめ  
て示す。この時、第二の焼結助剤をわずかに添加しただけでも、液相量は多くな  
り、液相生成温度が低下するために $\text{Si}_3\text{N}_4$ の粒成長が抑制される。その結果、気  
孔率は低下するが、微細な平均細孔径をもつ。この中で試料32、34のものは、気  
孔率が高く優れたフィルタであった。

【0 0 2 8】



【表3】

試料	焼結温度 (℃)	第二の焼結助剤と量 (質量部)	気孔率 (%)	平均細孔径 ( $\mu\text{m}$ )	柱状晶の外径 ( $\mu\text{m}$ )	7ｽﾊﾟｸﾄ比
31	1780	$\text{SiO}_2 : 0.1$	33	0.15	0.5	2.5
32	1750	$\text{MgO} : 0.1$	35	0.05	0.2	1.5
33	1750	$\text{MgO} : 4.5$	31	0.1	0.2	2
34	1770	$\text{Al}_2\text{O}_3 : 0.1$	36	0.3	0.4	4
35	1770	$\text{Al}_2\text{O}_3 : 0.5$	31	0.2	0.4	3.5
36	1770	$(\text{TiO}_2 : 0.2) + (\text{MgO} : 0.1)$	32	0.1	0.4	2.5

【0029】

(実施例4)

成形体を脱バイнда処理した時の気孔率である脱バイнда体気孔率と焼結時の窒素圧力を変化させて試料を作製した。平均粒径が $9\mu\text{m}$ の市販のSi粉末に第一の焼結助剤として15質量部の $\text{Y}_2\text{O}_3$ を添加し、エタノールを溶媒として0.5時間混合

する。得られたスラリーを大気中で自然乾燥し、その乾燥粉末にプレス成形用の有機バインダを添加する。次いで直径25mm、厚さ3mmのSi成形体をプレス成形圧を変えて作製し、窒素雰囲気中にて400℃に加熱し、3時間保持して脱バインダ処理を行った。この実施例では、脱バインダ処理をしたものの気孔率を測定して表4に示した。その後、5気圧の窒素雰囲気中において1450℃まで加熱し、3時間保持して窒化体を得た。

#### 【 0 0 3 0 】

さらに、その窒化体を1835℃で3.5時間保持しその他の条件は表4に示す条件で焼結した。得られた $\text{Si}_3\text{N}_4$ 焼結体の気孔率及び平均細孔径を水銀ポロシメータにて測定した。その結果を表4にまとめて示す。特に、大粒径の原料を用いるため、大きな平均細孔径をもつ多孔体が得られた。また、多孔質 $\text{Si}_3\text{N}_4$ の気孔率は、脱バインダ体の気孔率よりも、焼結時の窒素圧力への依存の方が大きいことを示している。この中で試料44は気孔率が高く優れていた。

#### 【 0 0 3 1 】

【表4】

試料	脱バインダ体気孔率 (%)	焼結時窒素圧		気孔率 (%)	平均細孔径 ( $\mu\text{m}$ )	柱状晶の外径 ( $\mu\text{m}$ )	アスペクト比
		(気圧)	(MPa)				
41	51	1	0.1	48	3.1	4.5	7
42	43	1	0.1	41	2.4	4.2	6
43	55	1	0.1	52	3.5	4.8	8
44	51	0.2	0.02	58	5.5	3.6	6
45	42	0.2	0.02	54	4.5	3.2	6

【0032】

【発明の効果】

本発明の方法は、出発原料として $\text{Si}_3\text{N}_4$ ではなく、Si粉末と希土類元素の化合物を用いることで原料を安価なものとし、安価なフィルタ用多孔質 $\text{Si}_3\text{N}_4$ を得る

ことができる。また、焼結工程を1750～1900℃の窒素雰囲気であって0.1～1気圧の低圧窒素雰囲気とすることで、焼結中に $\text{Si}_3\text{N}_4$ が分解し、それによって気孔率を高く維持し、かつ $\text{Si}_3\text{N}_4$ のアスペクト比を高く維持することができる。本発明のフィルタ用多孔質体 $\text{Si}_3\text{N}_4$ は、高温特性と耐薬品性に優れているので、腐食性液体中の異物除去用フィルタ、高温で使用するフィルタ、腐食性の高い雰囲気で使用される触媒担体として有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高い気孔率と高いアスペクト比を有するフィルタ用多孔質 $\text{Si}_3\text{N}_4$ を提供する。

【解決手段】 金属Si粉末と希土類元素の化合物である第一の焼結助剤を酸化物換算でSi粉末100質量部に対して7.5～45質量部とを混合する工程、成形する工程、窒化体を得る工程と焼結する工程を含む製造方法によって、気孔率30～60%、平均細孔径0.05～12 $\mu\text{m}$ の範囲にあり、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子のアスペクト比が2～20の多孔質 $\text{Si}_3\text{N}_4$ を製造できる。さらに、第二の焼結助剤として周期律表IIa族、IIIb族、IVb族元素、遷移元素の化合物の1種以上であってその各元素の酸化物換算でSi粉末100質量部に対して0.05～5質量部とをさらに添加し、平均細孔径0.05～12 $\mu\text{m}$ を有するフィルタ用多孔質 $\text{Si}_3\text{N}_4$ を得ることができる。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 1 2 3 7 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 1 3 0 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号

氏 名

住友電気工業株式会社